

⑫ 特 許 公 報 (B2) 平5-10808

⑬ Int.Cl.³
H 01 F 1/10

識別記号

庁内整理番号
7371-5E

⑭公告 平成5年(1993)2月10日

発明の数 2 (全18頁)

⑮発明の名称 磁性ポリマー粒子の製造方法

⑯特 願 昭58-501391

⑰国際出願 PCT/NO83/00014

⑱出 願 昭58(1983)4月22日

⑲国際公開番号 WO83/03920

⑳国際公開日 昭58(1983)11月10日

㉑公表番号 昭59-500691

㉒公表日 昭59(1984)4月19日

優先権主張

㉓1982年4月23日㉔ノールウエー(NO)㉕821327

㉖1982年11月10日㉗ノールウエー(NO)㉘823748

⑺発 明 者	ウゲルスタッド・ジョ ン	ノルウエー国7000トロンドヘイム・ハンズ・ブルンズ・ベ イ1
⑻発 明 者	エリングセン・ツリッ ド	ノルウエー国7000トロンドヘイム・エルリング・スクヤル グスソンスグト14
⑼発 明 者	ベルゲ・アルビッド	ノルウエー国7000トロンドヘイム・エルリング・スクヤル グスソンスグト14
⑽発 明 者	ヘルゲ・パーテイル	スウェーデン国74-43500モールンリツケ・ラーダ・ボル タル(番地なし)
⑾出 願 人	シ ン テ フ	ノルウエー国 7034 トロンドヘイム エヌティーエツチ (番地なし)
⑿代 理 人	弁理士 浅 村 皓	外2名
⓫審 査 官	平 塚 義 三	
⓬参考文献	特開 昭56-164503 (JP, A)	

1

⑰請求の範囲

1 水中または水と水に可溶性の有機溶剤との混合物中または有機溶剤中の、鉄塩および鉄塩と磁性フェライトを形成することができるその他の金属塩との混合物から選ばれた金属塩の溶液を、乾燥形態の、または水中または水と水に可溶性の有機液体との混合物中または有機液体中に分散したポリマー粒子と混合し、そして金属を水酸化物の形で沈殿させることを特徴とする、磁性ポリマー粒子の製造方法。

2 (a) 金属塩と結合することができる基を含みそれによつて添加された金属塩の主要部分が粒子上および／または内で結合され、その後PHを増し、そして2価の鉄塩および／またはその他

2

の金属塩および3価の鉄塩の好適な混合物を使用する際に、 $Me(OH)_3$ ($Me = Fe^3, Ni, Co, Mn$) および

$Fe(OH)_3$ の混合物が得られこれが粒子上および内に磁性フェライトを与え、そしてもしも形成された塩の中に望む量よりも多い2価または3価の鉄が存在すれば、PHを上げた後にそれぞれ酸化または還元して $Me(OH)_2$ と $Fe(OH)_2$ の混合物を形成しこれが粒子上および内に磁性フェライトを与えるポリマー粒子、

(b) 3価の鉄塩と結合する基を含みそれによつて添加される3価の鉄塩の主要部分が粒子上または内で結合され、そしてこれらの基はPH値を上げた後加熱に際し $Fe(OH)_3$ の形成を引き起こ

3

- し、粒子上または内に磁性酸化鉄の形成を伴つて3価の鉄塩を還元するポリマー粒子、
- (c) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を完全にまたは部分的に $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に酸化する能力を有する基を含み、それによつてpH値を上げたときに2価の鉄塩および多分添加されるその他の金属塩を粒子中に結合しそして磁性フェライトに転化するポリマー粒子、
- (d) 交叉結合しているポリマー粒子であつて、これに疎水性アニオンを有しその溶剤に可溶性の金属塩を含有する多分水性の有機溶剤を加え、それによつて粒子はその溶剤を吸収しそのために金属塩は粒子中に混入され、その後粒子を分離し、そして水を加えそしてpHを上げて $\text{Me}(\text{OH})_2$ と $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の混合物をつくりこれを、(a)のように酸化／還元して磁性フェライトを与えるポリマー粒子、
- (e) 固体の多孔質ポリマー粒子であつてこれに小孔の表面に結合しそして添加される金属塩を結合する成分が添加されるポリマー粒子を使用することを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 3 ビニルモノマーとエポキシ基およびその他のビニルモノマーおよび／またはポリビニルモノマーとの共重合によつてポリマー粒子がつけられ、そして次いでエポキシ基と反応する一つまたは一つ以上の一級および／または二級のアミノ基を含む物質によつて処理されそれによつてこれらの物質を粒子上または内に結合しそして配位結合によつて金属塩と結合しうる基を与えることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 4 ビニルモノマー類を含むモノマー混合物の共重合において、一つまたは一つ以上のモノマーがアミノ基を含んで直接アミノ基を含有するポリマー粒子をつくりこれが金属塩の混合物を加えたときに粒子上または内にこれらを結合し、
- または一つまたは一つ以上のモノマーが酸基またはエステル基のような酸基に転化できる基を含み、これは形成されるポリマー粒子がイオン形態において金属塩をイオン性結合によつて結合することができる酸基を含む効果を有する
- ことを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 5 金属を結合する一級および／または二級および／または三級アミノ基または酸基を多孔質粒子

4

- の内部表面上に得るために、物理的吸収によつて表面に吸収されそして前記の基を含みこれが金属イオンと結合しそれによつて引き続く金属塩の添加に際し粒子中および上に金属イオンを結合する物質が添加されることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 6 不活性添加剤の存在においてスチレン、スチレン誘導体またはアクリレートおよびジビニルベンゼンまたはジマーまたはトリアクリレートの共重合によつてつくられる多孔性粒子を使うことを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 7 NO_2 、 ONO_2 または ONO のような窒素酸化物基を含むポリマー粒子を使うことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 15 8 予め重合させた粒子中にアミノ基および／またはイミノ基、酸化エチレン基または $-\text{NHNH}_2$ 基を組み入れることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 9 予め重合された粒子中に酸基、特にスルホン酸またはカルボン酸基を組み入れることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 10 水中または水と水に可溶性の有機溶剤との混合物中または有機溶剤中の、鉄塩および鉄塩と磁性フェライトを形成することができるその他の金属塩との混合物から選ばれた金属塩の溶液を、乾燥形態の、または水中または水と水に可溶性の有機液体との混合物中または有機液体中に分散したポリマー粒子と混合し、そして金属を水酸化物の形で沈殿させ、そして粒子を加熱することを特徴とする、磁性ポリマー粒子の製造方法。
- 11 (a) 金属塩と結合することができる基を含みそれによつて添加された金属塩の主要部分が粒子上および／または内で結合され、その後pHを増し、そして2価の鉄塩および／またはその他の金属塩および3価の鉄塩の好適な混合物を使用する際に、 $\text{Me}(\text{OH})_2$ ($\text{Me}=\text{Fe}^{\text{I}}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) および
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の混合物が得られこれが粒子上および内に磁性フェライトを与え、そしてもしも形成された塩の中に望む量よりも多い2価または3価の鉄が存在すれば、pHを上げた後にそれぞれ酸化または還元して $\text{Me}(\text{OH})_2$ と $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の混合物を形成しこれが粒子上および内に磁性フェライトを与えるポリマー粒子、

5

(b) 3価の鉄塩と結合する基を含みそれによつて添加される3価の鉄塩の主要部分が粒子上または内で結合され、そしてこれらの基はpH値を上げた後加熱に際し $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の形成を引き起こし、粒子上または内に磁性酸化鉄の形成を伴つて3価の鉄塩を還元するポリマー粒子、

(c) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を完全にまたは部分的に $\text{Fe}(\text{OH})_2$ に酸化する能力を有する基を含み、それによつてpH値を上げたときに2価の鉄塩および多分添加されるその他の金属塩を粒子中に結合しそして磁性フェライトに転化するポリマー粒子、

(d) 交叉結合しているポリマー粒子であつて、これに疎水性アニオンを有しその溶剤に可溶性の金属塩を含有する多分水性の有機溶剤を加え、それによつて粒子はその溶剤を吸収しそのために金属塩は粒子中に混入され、その後粒子を分離し、そして水を加えそしてpHを上げて $\text{Me}(\text{OH})_2$ と $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の混合物をつくりこれを、(a)のように酸化/還元して磁性フェライトを与えるポリマー粒子、

(e) 固体の多孔質ポリマー粒子であつてこれに小孔の表面に結合しそして添加される金属塩を結合する成分が添加されるポリマー粒子を使用することを特徴とする、特許請求の範囲第10項に記載の方法。

12 ビニルモノマーとエポキシ基およびその他のビニルモノマーおよび/またはポリビニルモノマーとの共重合によつてポリマー粒子がつけられ、そして次いでエポキシ基と反応する一つまたは一つ以上の一級および/または二級のアミノ基を含む物質によつて処理されそれによつてこれらの物質を粒子上または内に結合しそして配位結合によつて金属塩と結合しうる基を与えることを特徴とする、特許請求の範囲第10項に記載の方法。

13 ビニルモノマー類を含むモノマー混合物の共重合において、一つまたは一つ以上のモノマーがアミノ基を含んで直接アミノ基を含有するポリマー粒子をつくりこれが金属塩の混合物を加えたときに粒子上または内にこれらを結合し、

または一つまたは一つ以上のモノマーが酸基またはエステル基のような酸基に転化できる基を含み、これは形成されるポリマー粒子がイオン形態において金属塩をイオン性結合によつて結合する

6

ことができる酸基を含む効果を有する

ことを特徴とする、特許請求の範囲第10項に記載の方法。

14 金属を結合する一級および/または二級および/または三級アミノ基または酸基を多孔質粒子の内部表面上に得るために、物理的吸収によつて表面に吸収されそして前記の基を含みこれが金属イオンと結合しそれによつて引き続く金属塩の添加に際し粒子中および上に金属イオンを結合する物質が添加されることを特徴とする、特許請求の範囲第10項に記載の方法。

15 不活性添加剤の存在においてスチレン、スチレン誘導体またはアクリレートおよびジビニルベンゼンまたはジ-またはトリアクリレートの共重合によつてつくられる多孔性粒子を使うことを特徴とする、特許請求の範囲第10項に記載の方法。

16 NO_2 、 ONO_2 または ONO のような窒素酸化物基を含むポリマー粒子を使うことを特徴とする特許請求の範囲第10項に記載の方法。

17 予め重合させた粒子中にアミノ基および/またはイミノ基、酸化エチレン基または -NHNH_2 基を組み入れることを特徴とする、特許請求の範囲第10項に記載の方法。

18 予め重合された粒子中に酸基、特にスルホン酸またはカルボン酸基を組み入れることを特徴とする、特許請求の範囲第10項に記載の方法。

明細書

本発明は磁性ポリマー粒子およびその製造方法に関する。生化学および医薬品のいくつかの分野において磁性ポリマー粒子の使用が試みられた。それらは帯磁性であるため身体の希望する局部に調剤を運ぶことができるので医薬品に対するキャリアーとして試みられた。磁性粒子はまたその他の実用的用途を有しそして遠心分離法による粒子の分離を著しく簡単な磁気抽出によつて置き代えることが可能であるため診断法分野でも使用された。さらに、磁性粒子は細胞分離および酵素用担体として使われた。より技術的な適用には複写目的用のトナーを挙げることができる。

従前の、例えば磁性酸化鉄(マグネタイト)を含む粒子をつくる方法は磁鉄鉱 Fe_3O_4 から出発した。いくつかの方法において磁鉄鉱を含むポリマー粒子を得るために磁鉄鉱粒子を重合体状物質で

被覆することが試みられた。

普通に使われる方法では溶融ポリマーと機械的に混合した磁鉄鉱粉末を用いる。この処理後磁鉄鉱を含むポリマー状物質を微粉碎する。この処理は不規則形状でかつ異なる寸法を有する粒子を与える。このようにしてつくった粒子はしばしばトナーとして使用するが、それは書体上に不規則でそして鋭くない端を生じるであろうから不揃いな形状は望ましくない。

今一つの方法は微細な磁鉄鉱を使用しこれにビニルモノマーおよび開始剤を水中で添加して磁鉄鉱粒の周りにポリマーを形成する。この方法もまた不明確で多様な寸法および形状を有する磁性粒子を与えるであろう。その上ある粒子だけに磁性があり、そして粒子中の磁鉄鉱の含量は通常極めて不揃いである。その他の方法はアルブミンおよび磁鉄鉱を有するその他の蛋白質の混合物を記載しそして水中で乳化剤と共に激しくかきまぜて磁鉄鉱と蛋白質を含む小滴をつくる。今一つの方法は膨張したポリマー粒子を微細磁鉄鉱と共に処理して粒子上および多分内部にも磁鉄鉱を含有させることを含む。

たとえ極めて微細な形で使ったとしても、磁鉄鉱を使う事には粒子の種類と寸法に関して大きな制約がある。粒子内へまたは粒子の小孔内への分子素材の真の拡散は起きないであろう。固形多孔質粒子によるときは極めて大きな気孔が必要であろう。従つて大きな粒子は、それゆゑ磁鉄鉱粒は粒子の表面上にのみは沈積しない。著しく膨張した粒子によればいくらかの磁鉄鉱を粒子中に機械的に入れることは可能である、しかし磁鉄鉱は本質的には表面上に沈積しそして甚だ不規則な表面を生じる。

本発明の方法に従えば鉄は粒子中に塩の形で導入されそして次に磁性酸化鉄に変換されこれは著しい程度で磁鉄鉱 (Fe_3O_4) であるかまたは相当する磁性を有する酸化物であろう。

上記の目的の多くのものに対して、本発明に従つてつくった粒子は球状でありそして広い範囲内に希望するように変化させることができる磁性素材の一樣な濃度を有するので好都合であろう。特に、この方法は希望する寸法、高密度ならびに多孔性の単分散粒子をつくる可能性を与える。

本発明に係わる方法は高密度ならびに多孔質の

ポリマー粒子に対して好適でありそして総ての寸法の磁性ポリマー粒子の製造に使うことができる。特にこの方法は $0.5-2.0\mu\text{m}$ の範囲の粒子の製造に好適であるが、また直径が $0.5\mu\text{m}$ よりも小さい粒子および $20\mu\text{m}$ よりも大きい粒子の製造に対しても使うことができる。この方法の大きな利点は総ての粒子が磁性酸化鉄の同一濃度を有することを可能にすることである。単分散ポリマー粒子を出発物質として使う場合には、この方法は特に総てが同一量の磁性酸化鉄を含有する単分散磁性ポリマー粒子を与えるであろう。

本発明に従えば磁性ポリマー粒子をつくる方法が与えられる。その方法は鉄塩と場合によつては磁性フェライトをつくることができるその他の金属の塩とを、水中または水と水溶性有機溶剤との混合物中または有機溶剤中で、乾燥形態のまたは水中または水と水溶性有機液体との混合物中または有機液体中のポリマー粒子と共に混合し、そして金属を、例えば pH 値を高めることによつて水酸化物の形で沈殿させ、そして、もしも望むならば、粒子を加熱することを特徴とする。

磁性ポリマー粒子の製造のための新規方法の以下の記述において、磁鉄鉱 Fe_3O_4 (これはまたフェロフェライト、 FeFe_2O_4 と記載することもできる) を含む磁性粒子の製造を詳細に記述する。

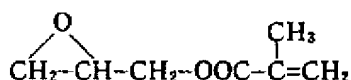
明らかな事であろうが、マンガノフェライト MnFe_2O_4 、コバルトフェライト CoFe_2O_4 およびニッケルフェライト NiFe_2O_4 のようなその他の磁性フェライトを含むポリマー粒子の製造のために記述した実施態様のあるものを使うこともまた可能である。普通、粒子中の磁性フェライトの含量は 5% 以上であろう。

本発明に従えば鉄塩を粒子中に引き入れそして多分その中で結合する効果を有するであろう基を含む緻密なまたは多孔性の粒子が特に使われる。これらの基を含有モノマーからポリマーをつくることによつてこれらの基を粒子中に組入れることができる。特に好的であることが判つたモノマーの例は、ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-(ジメチルアミノプロピル)-メタクリル酸アミドおよびビニルピリジンであつてこれらは鉄塩を配位結合によつて結合するであろう。好適なモノマーのその他の例は酸化エチレン基 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) またはアルキレンイミン基

9

($-\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{NH}-$ 、但し $\text{R}'=\text{H}$ またはアルキルである)を含むようなモノマーである。

鉄をイオン結合の方法によつて結合することもまた可能である。粒子上または内部に酸基を有することによつて、鉄はこれらの基と結合すべく溶解している鉄塩の外相から運ぶことができる。そのような酸基を与えるであろうモノマーの例はメタクリル酸、p-ビニル安息香酸および無水マレイン酸である。鉄塩-結合基はまた予めつくつたポリマーに結合させることもできる。従つて、グリシジルメタクリレート：



のようなビニルモノマーとエポキシ基から本質的に成るモノマー混合物からコポリマーをつくることも可能である。最終のポリマーをエポキシ基と反応しそしてN-基を含有する物質によつて処理することにより、前記の基は粒子上および内部に共有結合するようになるであろう。例えば、エポキシ基を含むポリマー粒子をエチレンジアミンによつて処理して

$-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 基をつくり、または

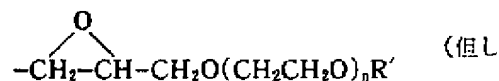
$\text{NH}_2-\text{R}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}'$ または $\text{HOOCRCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}'$ (但し R は好適な脂肪族または芳香族基であり、 R' は水素またはアルキル基であり、そして n は 1 から 500 までの整数である) のような酸化エチレン基含有物質と処理して $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{R}'$ 基を導入することが可能である。 $-(\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{NH}-)_n\text{H}$ 基の導入のためには例えば $-\text{COOH}$ 基を含むポリマー粒子をアルキレンイミン化合物と反応させて $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{NH})_n\text{H}$ 基をつくるのが可能である。ポリマーが $-\text{COOR}'$ (但し R' はアルキル基である) のようなエステル基を含む場合にアミノおよび/またはイミノ基を導入するには 1 つ以上のアミノ基を含む有機アミンによるアミノ分解を行なうことが可能である。従つて、 $-\text{COOR}'$ 基を含むポリマーのジエチレントリアミンによるアミノ分解によつて $-\text{CONH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ が形成される。これらの反応は粒子がより親水性になりそして H_2O によつて膨潤しそのために鉄塩が粒子内部に結合す

10

るという効果も有するであろう。

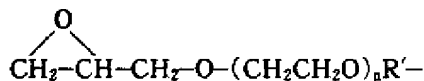
鉄-結合基を導入する今一つの方法はスチレンおよびジビニルベンゼンのような著しい程度にベンゼンを含むモノマーの重合によつてつくられるポリマー粒子中のベンゼン核上への $-\text{NH}_2$ 基または $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 基の導入を含む。

さらに、ベンゼン核への $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ の導入後、



R' および n は前記の通りである) との反応によつて $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}'$ 基の導入が可能である。ベンゼン核上に CH_2Cl 基を導入しそしてこれらの基を $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}'$ または $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{NH}_2$ と反応させることもまた可能である。

酸基を含むポリマーをエポキシド



と反応させて最終ポリマー中に酸化エチレン鎖を導入することも可能である。

ベンゼン核を含むポリマーに対し $-\text{NH}-\text{NH}_2$ 基をベンゼン核に導入することが可能である。もしもアクリレートからつくられる粒子がヒドラジンで処理されると $-\text{CONH}-\text{NH}_2$ 基が形成される。

同様に酸基は最終ポリマー粒子中に導入することが可能である。これは例えばエステル基を含むポリマー加水分解することによつて得ることができる。同様に、公知の方法によつてスチレンおよび/またはスチレン-誘導体およびこれらの混合物とジビニルベンゼンとからつくつたポリマー中にスルホン酸基およびカルボン酸基を導入することができる。

(a) N-基、ヒドロキシ、酸化エチレンまたは酸基を含むモノマーからポリマーをつくることによつて、

(b) エポキシド基-含有ポリマーをエチレンジアミンのような物質による後処理によつて、

(c) カルボン酸基含有ポリマーをアルキレンイミンによる後処理によつて、

(d) エステル基を含むポリマーを一つ以上の $-\text{NH}_2$ または $-\text{NH}$ 基を有する有機アミンによる

後処理によつて、および同様に
 (e) アクリレート粒子のヒドラジンによる後処理によつて、水中または水と有機溶剤との混合物中で膨潤する粒子を得ることが可能であり、これは粒子中への鉄塩の導入を促進するであろう。そしてより多くの鉄塩が結合される効果を有する。ポリマー粒子はまた巨大網状構造、即ち堅固な気孔構造を有する多孔質粒子としてつくることができる。この場合鉄塩は気孔の内側表面に対する単層中に結合されるであろうが、この表面は極めて大きいので、粒子の内部に比較的高い鉄の含量がやはり得られるであろう。その他の場合には鉄化合物はより大きいまたはより小さい程度で気孔を満たすであろう。巨大網状構造を有する多孔質粒子は鉄塩を直接結合する基によつてつくられ、または粒子は上に記載するような前記の基の導入のために後処理することができる。

大きな表面を有する多孔質粒子の場合、鉄-結合基を含みそして表面に強く結合する物質を鉄塩の添加前に内部表面に被覆することにより、またはその物質を鉄塩と共に添加することによつて粒子中に鉄塩を導入することが可能である。そのような物質は例えば限定された鎖長を有するポリアミン アミドまたは一つまたは好ましくは一つ以上の酸基または鉄塩と強力な結合を与えるその他の基と結合した酸基を含有する物質である。多孔質粒子の場合にはアニオン基があまりに大きくそしてあまりに疎水性であるために物理的吸着によつて内部表面に直接結合する鉄塩を使用することが可能である。

粒子と鉄塩を混合した後にpHを上げてそして水酸化鉄が形成される。もしも鉄塩と結合する基が存在しそしてそれらが一級、二級または三級アミン、ポリエチレン オキサイド基または酸のアニオンであれば、好ましくは2価および3価の塩の混合物を沈殿後に Fe_2O_3 を生じるような $\text{Fe}(\text{OH})_2$ と $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の量の割合で加えるであろう。従つて外部の相から鉄塩を引きつけそしてこれを粒子の上および内部に結合しそれによつてpHを上げて粒子の外側の外相中に $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の本質的沈殿を生じない基を粒子が含むということは特殊なそして重要な特徴である。

もしも外部相中の液体によつて膨潤した粒子ま

たは外部相からの液体によつて満たされた多孔質粒子が鉄塩を結合する基を含まないならば、鉄塩のいくらかだけが粒子の内部に見出され、そしてpHを上げることによつて添加した3価鉄塩の主要部分は次いで外部相中に沈殿し、これは少ない磁性酸化鉄が粒子の内部に形成されそしてまた主要量の磁性酸化鉄が引き続き複雑な工程を伴つて外部相中に存在する結果を有するであろう。

ある種のポリビニル モノマー (即ち、ジビニルベンゼンのようないくつかのビニル基を含むモノマー) によつてつくられる粒子の場合は粒子を有機溶剤中で膨潤させることが可能であり、そしてこれらの溶剤に可溶性の鉄塩は従つて導入されるであろう。またこの場合鉄塩を結合しそれによつて引続き粒子を水に移したときに鉄塩が粒子の内部に結合したままで残る基を粒子が含むことは有利である。もしもラウリン酸鉄のような疎水性アニオンを含む鉄塩を使用する場合は、これらを水に移した場合に鉄化合物は粒子内に残り、そして特殊な鉄-結合基は同一重要性のもでなくなる。この事は疎水性構造を有する固体の多孔性粒子を使用する場合も同様であろう。

もしも鉄-結合基がヒドラジン基 $-\text{NH}-\text{NH}_2$ である場合は、3価の鉄塩を使うことが望ましい。この場合でさえ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を形成するためにpHを上げる前に3価の鉄塩が粒子の上および内部に結合されることが重要である。

本発明の特殊な実施態様においてベンゼン核に結合した NO_2 基を含有する多孔質粒子がえられる。これらの粒子は例えばニトロスチレンとジビニル ベンゼンから通常の方法で、即ち重合後に除去される不活性溶剤の存在において多孔質粒子の調製によつてつくられ、または多孔質粒子はスチレンまたはスチレン誘導体とジビニル ベンゼンからつくられ、そして次に通常の方法に従つてニトロ基がベンゼン基に導入される。

多孔質粒子中にニトロ基が存在するこれらの場合には、2価の鉄塩のみを使用する。ニトロ基は鉄塩が外部の相から粒子中に移されるという僅かな程度の効果を有するだけであろう。しかし、pHを上げて $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が形成される場合は $-\text{NO}_2$ 基によつて粒子内に酸化が起りこの基は2価と3価の鉄間の割合が Fe_2O_3 の比に相当する量で $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を $\text{Fe}(\text{OH})_2$ に酸化するであろう。それに

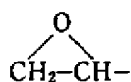
13

よつて絶えずより多くの $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が外部の相から粒子の気孔に移送される。この方法は $-\text{NO}_2$ 基による $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の酸化は窒素が高い電子密度を有しそしてそれによつて鉄塩を結合する増加能力を得る基に $-\text{NO}_2$ 基が転化される効果を有するという事実によつて促進される。

同一法則、即ち酸化性ニトロ成分による添加された2価の鉄塩の酸化もまた酸化性ニトロ成分が $-\text{ONO}_2$ 基または ONO 基である場合にも達成されるであろう。

これらの基は例えば表面に多数のヒドロキシ基を含む多孔性粒子にこれらを HNO_3 または HNO_2 と反応させることによつて都合よく結合させることができる。

そのようなポリマーの例はモノマー混合物中のヒドロキシエチルメタクリレートの主要部分によつてつくられる巨大網状多孔質粒子である。その他の例はモノマー混合物中にメタクリル酸グリシジルの本質的含量を有する多孔質粒子である。この場合エポキシ基



は直接 HNO_3 または HNO_2 と反応

させることができ、またはエポキシ基を例えばアミノエタノールと反応させることによつてヒドロキシ基を導入することができる。

粒子上または粒子内の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ および $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の形成を含む方法においてこの混合物の形成によつて既に粒子が直接磁性になることがしばしば見出された。 Fe_3O_4 の形成に伴うより完全な磁化は加熱によつて得られる。通常水性分散体中の粒子を 100°C 以下の温度に加熱すれば充分である。粒子は遠心分離または濾過によつて分離することができまたは磁石によつて抽出しそして乾かすことができ、そして多分また乾燥条件下で加熱することができる。

もしもヒドラジン基を使用すれば、純粋の3価の塩を使うことが可能であり、そして次いで $\text{Fe}(\text{OH})_3$ がつくられそしてヒドラジン基によつて磁鉄鉱におけるのと同様の酸化段階に相当する2価および3価の鉄の混合物に還元される。これは好ましくは 100°C 以上の温度で実施される。

上記の方法の何れかにおいてももしも2価または3価の水酸化鉄が粒子内または粒子上に形成され

14

れば、水酸化物を2価および3価の水酸化鉄の希望する混合物に変化させることも可能である。2価の水酸化鉄は、例えば、硝酸塩イオンまたは有機ニトロ化合物のような好適な酸化剤の添加によつて酸化することができ、または酸化は、例えば酸素の吹き込みによつて実施することができる。3価の水酸化鉄はヒドラジンのような好適な還元剤によつて還元することができる。

磁鉄鉱、 Fe_3O_4 、においては2価と3価の鉄間の比率は1:2である。従つて通常還元/酸化剤が存在しない場合は2価および3価塩間のおよそこの比率を有する鉄塩の混合物を使用することが好適である。もしも $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比がpHを上げた後に本質的に1:2以上であれば、形成された水酸化物は酸化し、そしてもしも本質的に1:2以下であればそれらを還元して磁性酸化鉄を形成させる。

上記の方法において2価および3価の鉄塩の混合物または酸化させた2価の鉄塩を使う場合はフェロフエライト $\text{FeFe}_2\text{O}_4 (= \text{Fe}_3\text{O}_4)$ が形成される。これらの場合鉄塩とその他の金属塩との混合物も使うことができこれは別の型の磁性フェライトを与えるであろう。このように、同じ理論によつてマンガンフェライト、 MnFe_2O_4 、コバルトフェライト、 CoFe_2O_4 またはニッケルフェライト NiFe_2O_4 をつくることもまた可能である。もしも MnX_n 、 CoX_n または NiX_n (但しXは2/n価のアニオンであり、 $n=2$ 、1、2/3または1/2、特に1または2である)のような2価の金属の水溶性塩の混合物および3価の鉄の水溶性塩を使うときは、塩の混合物は水酸化物として粒子の内部で沈澱させそして次に好適な温度に加熱して対応する磁性金属フェライトを形成する。もしも2価の鉄を他の金属塩と混合して使えば、粒子内の水酸化鉄の形の2価の鉄は希望する金属フェライトを与える条件下で3価の鉄に酸化させる。酸化はポリマーに導入された $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{ONO}$ または $-\text{ONO}_2$ のような酸化剤によつて起こり、または好適な酸化剤の添加によつて起こる。この場合はその他のフェライト、 MeFe_2O_4 (但しMeはCo、Ni、またはMnを表わす)とのフェロフエライトの混合物を得ることが可能である。鉄塩とその他の金属塩との混合物を使用する利点は、この場合は FeFe_2O_4 を犠牲にして MeFe_2O_4 のみが形成さ

15

れるので鉄の過剰酸化の危険がないことである。

磁性粒子の製造のための出発材料として使用するポリマー粒子は原則としてポリマー状粒子の分散体の製造に対する公知の総ての方法に従つてつくることができる。これには通常の乳化重合による製造を含み、そこではモノマーを乳化剤を用いまたは用いずに水に加え、重合は水溶性開始剤の方法によつて行ない、そして粒子は水性相中で重合開始される。この方法で直径約 $0.6\mu\text{m}$ までの範囲の粒子を生じる。寸法および単分散度は乳化剤の量の減少と共に増加する。粒子はまた滴中の重合開始によつてもつくることができ、これは異なる方法によつて得ることができる。例えば $10^{-3}\text{g}/\ell\text{H}_2\text{O}$ よりも小さい水一溶解度を有する水に不溶性材料の少量とモノマーの混合物を水と乳化剤と共に均質化することが可能でこれは安定なモノマーエマルジョンを与え、そして次いで開始剤を加えそして加熱して重合する。使用する水に不溶性物質は水に不溶性のモノマーでよい。もしも望むならば、油一溶性開始剤を使うことが可能であり、これは均質化する前にモノマーと共に加える。多分この開始剤はそれ自身が水に不溶性の物質として役立ちこれは安定なモノマー エマルジョンを与える。この方法によつて重合開始は専ら滴内で起すことができる。

第一段階において $10^{-3}\text{g}/\ell\text{H}_2\text{O}$ よりも小さい水一溶解度を有する物質を水および乳化剤と共に均質化することが可能である。次いでモノマーを加えるとこれは水に不溶性物質の滴中に拡散しそしてモノマーと共にまたは後から添加する水溶性開始剤または油溶性開始剤（これはモノマーのように水を通しそして水一不溶性物質の滴中に拡散する程の高水溶解度を有する）によつて重合する。この場合はまた均質化中に使用する水一不溶性物質は開始剤でもよい。

ポリマー粒子は播種法 (seed process) によつてつくこともできる。この場合水中に分散させたポリマー粒子の種を使い、これは多分水と水溶性有機溶剤の混合物であり、そして希望するモノマーをポリマー粒子中に重合前に水溶性開始剤と共にまたは油溶性開始剤と共にモノマーと一緒にまたは後から導入する。多くの場合、特に大きい粒子をつくる場合、播種技法を使うことができこれは最初の段階において粒子を調製することを含

16

みこれはポリマー分子に加えて比較的低分子量の水一不溶性物質も含有する。そのような方法はノールウェイ特許第142082号中に記載されている。 $10^{-3}\text{g}/\ell\text{H}_2\text{O}$ より小さい水一溶解度を有しそして比較的低い分子量を有する水一不溶性物質が粒子中に存在する場合には、これらは前記の特許中に記載されるように普通のポリマー粒子よりもさらに多くのモノマーを吸収することが可能である。

後から磁性粒子に転化させるポリマー粒子の調製に対して好都合であることが判明したこの方法の特殊な実施態様は第一段階でポリマー粒子の膨潤に使われる粋な不溶性の物質は油に溶解性の開始剤でありこれはモノマーが粒子中に拡散した後

に重合のために使われることを含む。
単分散物であり従つて同一量の磁性フェライトを各粒子中に含む球形磁性粒子の製造を望む場合は播種技法によるポリマー粒子の製造は特に好都合である。この場合は単分散種、即ち総ての粒子がおよそ同一寸法、例えば5%よりも少ない標準偏差を有するポリマー分散体によつて出発する。磁性フェライトの含量に対する標準偏差は従つて普通は10%以下である。ポリマー状粒子はまた通常の懸濁重合によつてもつくることができる。この場合は大きい粒子が直接得られるが、広い寸法分布を伴なう。

上記の方法に従つて滴中でまたは膨潤粒子中で重合によつてつくられる粒子は少なくともその一つがポリビニル化合物であるモノマーの混合物の使用を含み、その上重合後に除去するモノマー用溶剤の存在する普通の方法を用いることにより多孔質粒子として得ることができる。ポリマー粒子の製造に対しては通常のビニルモノマーおよびポリビニルモノマーおよびそれらの混合物を使うことができる。使われるビニルモノマーの例はスチレンおよびスチレン誘導体、無水マレイン酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレートおよびブチルメタクリレートのようなアクリレートおよびメタクリレート、および酢酸ビニルのようなビニルエステルである。使うことができるポリビニルモノマーの例にはジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパ

17

ン トリメタクリレートおよびアジピン酸ジビニル エステルを含む。乳化剤としては通常のイオン性または非イオン性乳化剤を使うことができる。開始剤としては過硫酸カリウムおよび H_2O_2 のような水溶性開始剤またはアゾビスイソブチリツクニトリルおよび過酸化ベンゾイルのような油性開始剤を使用することができる。モノマーのエマルションを安定させるためまたはポリマー粒子の膨潤能力を増大させるために使うことができる不活性物質としてはノールウエイ特許第139410および142082各号中に開示される物質を使うことができる。その例は10c-原子以上の鎖長を有するアルカン、ハロゲン化アルカン、エステルおよびアジピン酸ジオクチルのようなジエステルである。モノマーによる粒子の膨潤を増すためならびに重合のために添加剤として使われる水-不溶性開始剤の例は過酸化ジオクタノイルおよび過酸化デジカノイルである。

水中でのポリマーの分散体の製造は僅かに水に溶ける溶剤中にポリマーを溶かし次いでポリマーの溶液を水および乳化剤と混合しそしてその混合物を強剪断力、例えばウルトラタックス (ultraturrax) 攪拌機または圧力ホモジナイザーの手段にさらして異なる滴寸法を有するポリマー溶液の水中における微細エマルションを得る。例えば蒸発によつて溶剤を除去すると、微細に分散したポリマー粒子が水中に得られるであろう。

粒子中への金属塩の混入は有機溶剤の除去前または後に行なう。最終ポリマーからポリマー分散体がつくられるこの場合はポリマーが如何にしてつくられたかは関係がない。上記のようにビニルモノマーのラジカル重合によつてつくることができたが、カチオンおよびアニオン重合、段階的付加重合および縮重合のようなポリマーを生じる何れの方法によつてつくられてもよかつた。

実施例 1

100mlのメタクリル酸メチル、90mlのグリシジルメタクリレート、10mlのジメタクリル酸エチレングリコールおよび1750mlの H_2O を反応器中で混合した。混合物を次に30分間急速にかきまぜた。次に50mlの水に溶かした2.0gの $(NH_4)_2S_2O_8$ を加えた。温度を65℃に上げ、そして6時間重合を行つた。重合の後10%のポリマーを含み、粒子寸法0.2-0.3 μm のラテックスを得

18

た。

100mlのラテックスを100mlのエチレン ジアミンによつて80℃において3時間処理した。反応後過剰のエチレン ジアミンを毎日水を変えた10日間の透析によつて除いた。

元素分析は粒子が4.6重量%のNを含むことを示した。エチレン ジアミンで処理した粒子の5gを含む50mlの透析したラテックスを10℃に冷却した。

811mg (3.0ミリモル) の $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ を20mlの水に溶かしそして10℃に冷却した。同様に、338mg (1.7ミリモル) の $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ を20mlの水に溶かしそして10℃に冷却した。二つの塩化鉄溶液を合体し次いで回転容器中でラテックスと混合し容器を急速に10mmHgに減圧した。20分後に10mlの冷(10℃)アンモニア溶液(25%)を吸引によつて加えた。次いで減圧を解きそして温度を80℃に上げた。80℃で30分の後、混合物を冷却しそして遠心分離によつて粒子を溶液から分離した。粒子を数回水洗して過剰のアンモニアおよび生成した塩化アンモニウムを除去した。この処理の後粒子は磁性酸化鉄を含む。粒子中の鉄含量は4.9%であることが判つた。

実施例 2

200mlのメタクリル酸メチル、10mlのステアリルメタクリレート、75mlのグリシジルメタクリレート、15gのエチレン グリコール ジメタクリレート、1500mlの H_2O および4.5gのセチルトリメチルアンモニウム ブロマイドを0.2-0.4 μm の滴寸法を有するエマルションに均質化した。混合物を4立反応器に移した。1.9gの $NaHCO_3$ および1150mlの H_2O を加えた。反応器を減圧しそして数回の操作によつて99.9% N_2 で充たし、次いで50mlの H_2O に溶かした9gの H_2O_2 (30%活性)を加えた。温度を60℃に上げた。重合させた後0.2-0.4 μm の粒子寸法および9.5%の固体含量を有するラテックスを得た。

一級アミノ基を導入するためのエチレン ジアミンによる処理を実施例1に記載するようにして行つた。この処理の後粒子は2.8%Nを含んだ。

エチレン ジアミンで処理した3gの粒子を含む30mlの透析したラテックスに実施例1に記載したようにして塩化鉄およびアンモニア溶液を加えた。この場合は20mlの水中の514mg (1.9ミリモ

19

ル)の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、20mlの水中の219mg (1.1ミリモル)の $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および8mlのアンモニア溶液(25%)を加えた。その後の処理および粒子の回収は実施例1に記載するように行った。

最終粒子は磁性酸化鉄を含む。粒子中の鉄含量は5.2%であることが判った。

実施例 3

10mlのヘキサデカン、50mlの H_2O および0.15gのラウリル硫酸ナトリウムを均質化して滴寸法0.2-0.7 μm を有するエマルションをつくった。混合物を反応器に移した。800mlの H_2O および1.0gのラウリル硫酸ナトリウムを加えた。130mlのメタクリル酸メチル、60mlのグリシジルメタクリレート、10mlのエチレン グリコールメタクリレートおよび4gのアゾビスイソブチロニトリルをかきまぜながら静かに加えた。2時間後に温度を60°Cに上げた。重合は6時間起こり、そして0.5-2 μm の粒子寸法および19%の固体含量を有するラテックスを得た。一級アミノ基を導入するためのエチレンジアミンによる処理を実施例1に記載する通りに実施した。反応後、遠心分離で粒子を分離しそして水で数回洗って過剰のエチレンジアミンを除去した。

元素分析は粒子が3.5%のNを含むことを示した。

2.9gの粒子を含みエチレンジアミンで処理した25mlのラテックスに塩化鉄とアンモニア溶液を実施例1に記載する通りに加えた。この場合20mlの水に溶かした649mg (2.4ミリモル)の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、20mlの水に溶かした278mg (1.4ミリモル)の $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および10mlのアンモニア溶液(25%)を加えた。それ以上の処理と粒子の回収は実施例1に記載する通りに実施した。

最終の粒子は磁性酸化鉄を含む。粒子中の鉄含量は6.6%であった。

実施例 4

10mlの過酸化ジオクタノイル、30mlの H_2O および0.03gのラウリル硫酸ナトリウムを均質化して0.2-0.7 μm の滴寸法を有するエマルションをつくった。

混合物を反応器に移した。800mlの水と1.0gのラウリル硫酸ナトリウムを加えた。25°Cでかきまぜながら110mlのメタクリル酸メチル、90mlのグリシジルメタクリレートおよび10mlのエチレン

20

グリコールジメタクリレートを徐々に加えた。2時間後に温度を65°Cに上げた。重合が終ったときに0.5-2 μm の粒子寸法および19%の固体含量を有するラテックスを得た。一級アミノ基を導入するためのエチレンジアミンによる処理を実施例3に記載する通りに行った。元素分析は粒子が4.6%のNを含むことを示した。

エチレンジアミンで処理した粒子2gを含む30mlのラテックスに塩化鉄とアンモニア溶液を実施例1に記載する通りに加えた。この場合20mlの水中の514mg (1.9ミリモル)の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、20mlの水中の219mg (1.1ミリモル)の $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および10mlのアンモニア溶液(25%)を加えた。その後の処理および粒子の回収は実施例1に記載する通りに行った。

最終の粒子は磁性酸化鉄を含む。粒子中の鉄含量は7.5%であった。

実施例 5

10mlの過酸化ジオクタノイル、30mlの H_2O および0.03gのラウリル硫酸ナトリウムを均質化して滴寸法0.2-0.7 μm のエマルションをつくった。この混合物を反応器に移した。800mlの水および1.0gのラウリル硫酸ナトリウムを加えた。25°Cでかきまぜながら40mlのグリシジルメタクリレート、40mlのエチレン グリコールジメタクリレートおよび120mlのシクロヘキサノールを徐々に加えた。2時間後に温度を60°Cに上げた。重合終了後に粒子寸法0.5-2.0 μm を有するラテックスを得た。水およびイソプロパノールによつて数回洗ってシクロヘキサノールを除去した。乾燥した後115 m^2/g の比表面積(BET法)を有する多孔質粉末を得た。

10gの多孔質粒子を100mlのエチレンジアミンによつて80°Cで3時間処理した。未反応エチレンジアミンを遠心分離および H_2O による数回の洗浄によつて除去した。元素分析は粒子が5.8%Nを含んだことを示した。エチレンジアミンで処理をした3gの乾燥粒子に20mlの水および塩化鉄およびアンモニア溶液を実施例1に記載する通りに加えた。この場合は20mlの水中の1954mg (3.9ミリモル)の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、20mlの水中の457mg (2.3ミリモル)の $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および15mlのアンモニア溶液(25%)を加えた。粒子のそれ以上の処理および回収は実施例1の通りに行なつた。

21

最終粒子は磁性酸化鉄を含む。粒子中の鉄含量は10.0%であつた。

実施例 6

5 mlの過酸化ジオクタノイル、50 mlの水および0.15 gのラウリル硫酸ナトリウムを均質化して0.15-0.25 μ mの滴寸法のエマルションをつくつた。このエマルションを0.5-1.0 μ mの直径を有するポリスチレン粒子から成るラテックスと混合した。添加した(40 ml)ラテックスの量は5 mlのポリスチレン粒子および35 mlのH₂Oを含んでいた。注意深く24時間かきまぜた後、800 mlの水および2.4 gのラウリル硫酸ナトリウムを含有する反応器に混合物を移した。164 mlのメタクリル酸メチル、140 mlのグリシジルメタクリレートおよび16 mlのエチレン グリコールジメタクリレートを徐々に加えた。2時間かきまぜた後に800 mlのH₂Oを加え、そして温度を60°Cに上げた。重合した後2.4 μ mの粒子寸法および14.5%の固体含量を有するラテックスを得た。

一級アミノ基を導入するためのエチレン ジアミンによる処理を実施例 1に記載する通りに行なつた。未反応エチレン ジアミンの除去は実施例 3のように実施した。

元素分析は粒子が4.5%Nを含むことを示した。

エチレン ジアミンで処理した2.5 gの乾燥粒子を20 mlの水に移した。粒子を塩化鉄およびアンモニア溶液によつて実施例 1に記載するように処理した。この場合20 mlの水中の608 mg (2.3 ミリモル)のFeCl₃・6H₂O、20 mlの水中の249 mg (1.3 ミリモル)のFeCl₂・4H₂Oおよび10 mlのアンモニア溶液(25%)を加えた。

粒子は濾過して回収しそして水で洗いそして最後にメタノールで洗つた後に乾かした。

処理後粒子は磁性酸化鉄を含有していた。鉄含量は7.1%であつた。

実施例 7

5 mlの過酸化ジオクタノイル、50 mlの水および0.15 gのラウリル硫酸ナトリウムを均質化して0.15-0.25 μ mの滴寸法を有するエマルションをつくつた。このエマルションを0.53 μ m (電子顕微鏡によつて測定した)の直径を有する単分散ポリスチレン粒子から成るラテックスと混合した。添加した(31.25 ml)量のラテックスは5 mlのポリスチレン粒子および26.25 mlのH₂Oを含んでい

22

た。注意深く24時間かきまぜた後、800 mlの水と2.5 gのラウリル硫酸ナトリウムを含む反応器に混合物を移した。304 mlのグリシジルメタクリレートおよび16 mlのエチレン グリコールメタクリレートを徐々に加えた。2時間かきまぜた後に800 mlの水を加え、そして温度を60°Cに上げた。重合後2.0 μ mの粒子寸法(電子顕微鏡によつて測定した)および固体含量14.6%を有する単分散ラテックスを得た。

一級アミノ基を導入するためのエチレン ジアミンによる処理を実施例 1に記載する通りに行なつた。未反応エチレン ジアミンの除去は実施例 3に記載する通りに実施した。元素分析は粒子が9.5%Nを含むことを示した。

エチレン ジアミンで処理した2 gの乾燥粒子を20 mlの水に移した。粒子を塩化鉄およびアンモニア溶液によつて実施例 1に記載する通りに処理した。この場合は20 mlの水中の930 mg (3.4 ミリモル)のFeCl₃・6H₂O、20 mlの水中の390 mg (2.0 ミリモル)のFeCl₂・4H₂Oおよび15 mlのアンモニア溶液(25%)を加えた。粒子の回収は実施例 6に記載する通りに実施した。処理後粒子は磁性酸化鉄を含む。鉄含量は12.5%であつた。

実施例 8

5 mlのアジピン酸ジオクチル、42.5 mlの水、7.4 mlのアセトンおよび0.15 gのラウリル硫酸ナトリウムを均質化して滴寸法が0.2-0.3 μ mのエマルションをつくつた。このエマルションを1.04 μ mの直径(電子顕微鏡によつて測定した)を有する単分散ポリスチレン粒子から成るラテックスを混合した。添加した(25 ml)ラテックスの量は2.5 mlのポリスチレン粒子と22.5 mlのH₂Oを含んだ。20時間の注意深いかきまぜの後アセトンを真空蒸発によつて除去しそしてラテックスを818 mlのH₂Oと2.3 gのラウリル硫酸ナトリウムを含む反応器に移した。270 mlのグリシジルメタクリレート、14 mlのエチレン グリコールジメタクリレートおよび5.7 gの過酸化ベンゾイルの混合物を激しくかきまぜながらゆつくり加えた。2時間かきまぜた後818 mlのH₂Oを加えてそして温度を60°Cに上げた。重合の後5.0 μ mの粒子寸法(電子顕微鏡によつて測定した)を有する単分散ラテックスを得た。一級アミノ基を導入するためにエチレン ジアミンによる処理を実施例 1に記載す

23

る通りに行なつた。未反応エチレン ジアミンの除去を実施例 3 に記載する通りに行なつた。元素分析は粒子が 7.00% の N を含むことを示した。

エチレンジアミンで処理した 3 g の粒子を 25 ml の水に移した。粒子を塩化鉄およびアンモニア溶液で実施例 1 に記載するように処理した。この場合は 25 ml の水中の 716 mg (2.6 ミリモル) の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、25 ml の水中の 301 mg (1.5 ミリモル) の $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および 20 ml のアンモニア溶液 (25%) を加えた。

粒子の回収は実施例 6 に記載する通りに行なつた。処理後粒子は磁性酸化鉄を含む。鉄の含量は 7.0% であった。

実施例 9

10 ml の過酸化ジオクタノイル、85 ml の水、15 ml のアセトンおよび 0.30 g のラウリル硫酸ナトリウムを 0.2-0.3 μm の滴寸法を有するエマルジョンに均質化した。このエマルジョンを 1.0 μm の直径を有する (Coulter Nano Sizer によつて測定した) 単分散ポリマー/オリゴマー粒子 (但し各粒子は分子量 2500 のオリゴマースチレン 70% と 30% のポリスチレンを含んでいた) から成る 37 ml のラテックスと混合した。添加したラテックスの量は 4 ml のポリマー/オリゴマー粒子と 33 ml の H_2O を含んでいた。20 時間慎重にかきまぜた後アセトンを真空中で蒸発させて除いた。アセトン除去後のラテックスの量は 132 ml であった。

81.5 ml のグリシジル メタクリレート、122 ml のエチレングリコールジメタクリレート、314.5 ml のシクロヘキサノール、1450 ml の H_2O および 20 g のポリビニルピロリドン (分子量 360000) の混合物をウルトラタラックスミキサー中で 1 1/2 分間乳化させた。エマルジョンを反応器に移し、そして上記の残留ラテックス 132 ml を加えた。この混合物を静かに 2 時間かきまぜた。次いで 1450 ml の水を加え、そして温度を 60°C に上げた。重合後反応器を冷却し、そしてシクロヘキサノールを数回水およびイソプロパノールで洗つて除去した。乾燥後 4.8 μm の直径 (電子顕微鏡によつて測定した) および 151 ml/g ポリマーの比面積 (BET) を有する 155 g の単分散多孔質粒子を得た。

一級アミノ基を導入するためのエチレンジアミンによる処理を実施例 5 に記載するように実施

24

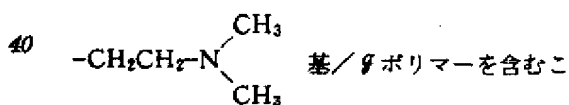
した。未反応エチレンジアミンは遠心分離および水による数回の洗浄によつて除去した。乾燥粒子の元素分析はそれらが 4.9% の N を含むことを示した。

5 エチレンジアミンで処理した 5 g の粒子を 40 ml の水に移した。粒子を塩化鉄およびアンモニア溶液によつて実施例 1 に記載するように処理した。この場合は 25 ml の水中の 1.50 g (5.5 ミリモル) の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、25 ml の水中の 0.64 g (3.0 ミリモル) の $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および 25 ml のアンモニア溶液 (25%) を加えた。

粒子の回収は実施例 6 のようにして行なつた。処理後粒子は磁性酸化鉄を含む。鉄含量は 8.5% であることが判つた。

15 実施例 10

5 ml の過酸化ジオクタノイル、42.5 ml の H_2O 、7.5 ml のアセトンおよび 0.15 g のラウリル硫酸ナトリウムを 0.2-0.4 μm の滴寸法を有するエマルジョンに均質化した。このエマルジョンを 1.0 μm の直径を有する単分散ポリマー/オリゴマー粒子から成るラテックスで処理した。添加したラテックスの量、18.5 ml、は 2 ml のポリマー/オリゴマー粒子および 16.5 ml の H_2O を含んだ。慎重に 20 時間かきまぜた後アセトンを真空中で蒸発させて除去し、66 ml の残渣。この残渣を 800 ml の H_2O および 3.25 g のラウリル硫酸ナトリウムを含む反応器に移した。40 ml のジメチルアミノエチルメタクリレート、90 ml のエチレンジアミングリコールジメタクリレートおよび 200 ml のシクロヘキサノールの混合物を効果的攪拌下に徐々に添加した。2 時間後に 800 ml の H_2O を加え、そして温度を 60°C に上げた。6 時間重合の後、反応器を冷却しそしてシクロヘキサノールを H_2O およびイソプロパノールによる数回の洗浄によつて粒子から除去した。乾燥後 4.7 μm の直径および 222 ml/g ポリマー (BET) の比表面を有する 110 g の単分散多孔質ポリマー粒子を得た。元素分析はポリマー粒子が 1.7% の N、即ち 1.2 ミリモルの



とを示した。

5 g の粒子を 50 ml の水に移しそして塩化鉄およ

25

びアンモニア溶液によつて実施例 1 に記載するように処理した。この場合は 25 ml の水中の 1027 mg (3.8 ミリモル) の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、25 ml の水中の 434 mg (2.2 ミリモル) の $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および 20 ml のアンモニア溶液 (25%) を加えた。

処理終了後、粒子を溶液から濾別しそして水によりそして最後はメタノールによつて洗った。次いで粒子を乾かした。

処理後粒子は磁性酸化鉄を含む。鉄含量は 6.1 % であることが判った。

実施例 11

2 ml の Trigonox 21S (t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート)、2 ml のアジピン酸ジオクチル、40 ml の水および 0.12 g のラウリル硫酸ナトリウムを 0.15-0.25 μm の滴寸法を有するエマルジョンに均質化した。このエマルジョンを 1.0 μm の直径を有する単分散ポリマー/オリゴマー粒子から成るラテックスと混合した。添加したラテックスの量は 18.5 ml で、2 ml のポリマー/オリゴマー粒子と 16.5 ml の H_2O を含んでいた。24 時間の慎重なかきままでの後混合物を 700 ml の H_2O と 2.5 g のラウリル硫酸ナトリウムを含む反応器に移した。33 ml の 4-ビニルピリジン、50 ml のビニルベンゼン (50%) および 167 ml のトルエンの混合物を徐々に加えた。16 時間激しくかきまぜた後 1.5 g の Berol 292 (1 モルのノニルフエノールにつき 20 モルの酸化エチレンでエトキシ化したノニルフエノール) および 750 ml の水を加えた。温度を 70°C に上げ、そして反応が完結するまで重合を行なつた。

冷却した後アセトンによる数回の抽出によつてトルエンを除去した。乾燥後 4.7 μm の平均直径および 193 ml/g ポリマー (BET) の比表面を有する 70 g の単分散多孔質ポリマー粒子を得た。元素分析は粒子が 6.0% の N を含んでいたことを示した。

654 mg (2.4 ミリモル) の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 25 ml の水に溶かしそして 10°C に冷した。同様に 274 mg (1.4 ミリモル) の $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 25 ml の水に溶かしそして 10°C に冷した。2 溶液を合体しそして予め 10°C に冷やした 50 ml のメタノールを加えた。この混合物に 1 g の乾燥粒子を加えそして総てを回転容器に移しこれを 10 mm Hg に減圧した。30 分後に 10 ml の冷 (10°C) アンモニア溶液 (25%) を吸

26

引によつて加えた。次いで真空を解除し、そして温度を 80°C に上げた。80°C で 15 分の後混合物を冷やしそして粒子を濾し分けた。粒子を水洗しそして最後にメタノールで洗いそして次に乾かした。

5 処理後粒子は磁性酸化鉄を含む。鉄の含量は 16.4 % であつた。

実施例 12

5 ml の過酸化ジオクタノイル、42.5 ml の水、7 ml のアセトンおよび 0.15 g のラウリル硫酸ナトリウムを 0.2-0.3 μm の滴寸法を有するエマルジョンに均質化した。このエマルジョンを 0.53 μm の直径を有する単分散ポリスチレン粒子から成るラテックスと混合した。添加したラテックスの量 (20.83 ml) は 3.33 ml のポリスチレン粒子と 17.50 ml の H_2O を含んでいた。20 時間の慎重な攪拌の後真空下でアセトンを除去しそしてラテックスを 800 ml の水と 3.25 g のラウリル硫酸ナトリウムを含む反応器に移した。100 ml のジビニルベンゼン (50%) と 200 ml のトルエンの混合物を徐々に加えた。16 時間激しくかきまぜた後に 800 ml の H_2O および 4.0 g の Berol 292 (1 モルのノニルフエノールにつき 20 モルの酸化エチレンでエトキシ化したノニルフエノール) を加えた。温度を 70°C に上げそして反応完結まで重合を行なつた。

25 冷却後アセトンによる回数回の抽出によつてトルエンを除去した。乾燥後 2.0 μm の直径および 472 ml/g ポリマー (BET) の比表面を有する 82 g の単分散多孔質粒子を得た。

5 g の乾燥粒子を 50 ml の濃硝酸と 125 ml の濃硝酸の混合物中にかきまぜながら 30 分で移した。粒子の添加 40 分後に終結させ、反応混合物を 1 立の水を入れた容器中に注ぎ入れた。粒子を溶液から濾し分けそして水 (400 ml) で洗いそして最後にメタノール (200 ml) で洗った。5 g の粒子を乾かした後 150 ml の水に溶かした 10 g の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と共に回転容器に移した。次いで容器を 10 mm Hg に減圧した。45 分後に 50 ml のアンモニア溶液 (25%) を吸引によつて添加した。次いで真空を解除しそして温度を 80°C に上げた。80°C に 15 分保つた後混合物を冷やしそして濾した。始めに粒子を水 (400 ml) で洗いそして最後にメタノール (200 ml) で洗った。次いで粒子を乾かした。この処理の後に粒子は磁性酸化鉄を含む。粒子中の鉄含量は 20.0% であつた。

27

実施例 13

実施例12中に記載するようにして単分散多孔質粒子をつくつた。

5 gの多孔質粒子、1 gのポリアミン アミド (Versmid-115) および100 mlのトルエンを混合しそして回転容器に移し次いでこれを排気 (10 mm Hg) した。混合物中の温度を5°と10°Cの間に保った。1時間後に温度を上げそして混合物を蒸発乾燥した。

40 mlのメタノール中の2 gのこれら粒子を次に塩化鉄とアンモニア溶液で実施例1に記載するように処理して粒子中に鉄磁性酸化鉄を形成した。この場合は25 mlの水中の520 mg (1.9 ミリモル) の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、25 mlの水中の220 mg (1.1 ミリモル) の $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および10 mlのアンモニア溶液 (25%) を加えた。

濾過によつて粒子を溶液から分離し、水で洗いそして最後にメタノールで洗った。次いで粒子を乾かした。最終の粒子は磁性酸化鉄を含む。鉄含量は5.2%であつた。

実施例 14

羽根車型の攪拌機を取付けた反応器に1800 mlの水、4.8 gのGelvatol20-60(80%加水分離したポリビニル アルコール) および0.012 gのラウリル硫酸ナトリウムを加えた。これに対し80 mlのスチレン、120 mlのジビニルベンゼン (50%)、200 mlのヘプタン、200 mlのトルエンおよび3 gのアゾビスイソブチロニトリルから成る混合物を加えた。これを30分間激しく攪拌した後に温度を70°Cに上げた。激しい攪拌下で5時間重合が起つた。冷却した後ポリマーを水性相から濾し、そしてトルエン/ヘプタンを数回アセトンによる抽出で除去した。乾燥後5-50 μm の粒子寸法および234 cm^2/g の比表面を有する180 gの多孔質粉末を得た。

NO_2 基導入のためおよび粒子を磁化するための2-および3-価鉄による引き続く処理のために実施例12に記載したものと同ー方法を用いた。

処理後粒子は磁性酸化鉄を含んだ。鉄含量は17.3%であつた。

実施例 15

羽根攪拌機を取付けた反応器に225 mlの水および0.6 gのGelvatol20-60(80%加水分解したポリビニル アルコール) を加えた。10 mlの3-ニト

28

ロスチレン、15 mlのジビニルベンゼン (75%)、25 mlのトルエン、25 mlのヘプタンおよび0.375 gのアゾビスイソブチロニトリルから成る混合物をそれに加えた。これを30分間激しく攪拌した後に温度を70°Cに上げた。反応が完結するまで激しい攪拌下で重合を実施した。冷却後ポリマーを水性相から濾別しそしてトルエンをアセトンによる数回の抽出によつて除去した。乾燥後10-60 μm の粒子寸法および254 cm^2/g (BET) の比表面を有する23 gの多孔質粉末を得た。

1 gのこの多孔質粒子を40 mlの水に溶かした1.4 gの $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と共に回転容器に移した。次いで容器を10 mm Hgに排気した。45分の後10 mlのアンモニア溶液 (25%) を吸引によつて加えた。次いで真空を解除し、そして温度80°Cに上げた。80°Cで15分の後混合物を冷やしそして濾した。粒子を最初に水 (100 ml) で洗いそして最後にメタノール (25 ml) で洗った。次いで粒子を乾かした。この処理の後粒子は磁性酸化鉄を含む。粒子中の鉄含量は19.8%であつた。

実施例 16

5.0 mlの過酸化ジオクタノイル、42.5 mlの H_2O 、7.5 mlのアセトンおよび0.15 gのラウリル硫酸ナトリウムを0.2-0.4 μm の滴寸法を有するエマルションに均質化した。このエマルションを0.46 μm (電子顕微鏡によつて測定した) の直径を有する単分散ポリスチレン粒子から成る15.72 mlのラテックスによつて処理した。添加したラテックスは2.5 mlのポリスチレン粒子と13.22 mlの H_2O を含んでいた。20時間慎重にかきまぜた後アセトンを真空にして蒸発させ、そして800 mlの H_2O および3.0 gのラウリル硫酸ナトリウムを含む反応器にラテックスを移した。201.6 mlのメタクリル酸メチル、22.4 mlのエチレン グリコールジメタクリレートおよび96.0 mlのメタクリル酸の混合物をよくかきまぜながら徐々に添加した。1時間かきまぜた後に800 mlの H_2O を加えそして温度を65°Cに上げた。2時間重合させた後1.6 gのBerol292を加えた。反応が終るまで重合を続け、そして2.3 μm (電子顕微鏡で測つた) の粒子寸法を有する単分散ラテックスを得た。

さらに処理するために遠心分離によつて粒子を水性相から分けた。粒子をアセトンで洗いそして乾かした。次いで2 gの乾燥粒子を攪拌機を取付

29

けたガラス フラスコ中の50mlの水酸化ナトリウム溶液(2%)に移した。20分間かきまぜた後遠心分離によつて粒子を溶液から分けた。洗浄液がおよそ中性pHになるまで水洗と遠心分離を繰り返した。次いで粒子を50mlの水に移しそして実施例1に記載するようにして塩化鉄とアンモニア溶液で処理した。この場合は20mlの水中の334mg(1.3ミリモル)の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、20mlの水中の145mg(0.7ミリモル)の $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および10mlのアンモニア溶液(25%)を加えた。粒子の回収は実施例6のようにして行なつた。処理後粒子は磁性酸化鉄を含む。鉄の含量は5.2%であつた。

実施例 17

実施例12に記載するようにしてつくつた $2.0\mu\text{m}$ の直径を有する多孔質単分散粒子をベンゼン核上に $-\text{CH}_2\text{Cl}$ を導入するために公知の方法によつてクロロメチル エーテル、 $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ で処理した。この処理によつて1gの粒子につき1.2ミリモルの $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基を有する多孔質粒子を得た。

100mlのポリエチレン グリコール

$[\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]$ 、平均 $n=30$ 、100mlのテトラヒドロフランおよび1.5gのNaHを三つ口フラスコ中で窒素雰囲気下で混合しそして 50° において2時間かきまぜた。上記でつくつたクロロメチル化粒子10gを加えそしてこれを2日間加熱還流させた。反応を終らせた後粒子を濾過分離しそしてテトラヒドロフランによつて数回洗つた。最後に粒子を真空乾燥した。

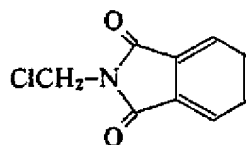
2.8gの乾燥粒子を実施例1に記載するようにして塩化鉄およびアンモニアで処理した。この場合は1300mg(4.8ミリモル)の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および450mg(2.4ミリモル)の $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を使つた。

粒子を濾過によつて溶液から分け水で洗いそして最後にメタノールで洗つた。次いで粒子を乾かした。処理後に粒子は磁性酸化鉄を含む。鉄含有量は10.5%であつた。

実施例 18

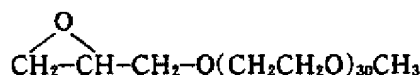
実施例12のようにしてつくつた $2.0\mu\text{m}$ の直径を有する多孔質単分散粒子を公知の方法によりクロロメチルフタルイミド、

30



によりそして次にベ

ンゼン核に $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 基を導入するためにヒドラジンで処理した。粒子1gにつき1.3ミリモルの $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 基を含む生成物をつくつた。5gの乾燥粒子を20gのエポキシポリエチレン グリコールモノメチルエーテル、



によつて処理しそして三つ口フラスコ中で 90° において24時間窒素雰囲気下で混合物を慎重にかきまぜた。次いで粒子を濾し分けそして抽出しうる物質を総て除去するまで数回テトラヒドロフランで洗い、そして次に乾かした。

2.8gの乾燥粒子を実施例1に記載するようにして塩化鉄およびアンモニアで処理した。この場合は1300mgの $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および450mgの $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を使用した。

粒子を濾して溶液から分け、水洗しそして最後にメタノールで洗つた。次いで粒子を乾かした。処理後に粒子は鉄磁性酸化鉄を含む。鉄の含量は10%であつた。

実施例 19

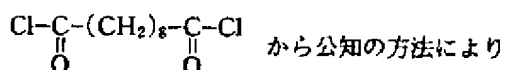
6.2ミリモルの FeCl_3 および3.1ミリモルの FeCl_2 を含む100mlのアセトン溶液にベンゼン核に結合したポリエチレン オキサライド基を有する3gの乾燥した単分散粒子を加えた。粒子の調製は実施例18に記載してある。

アセトン中の懸濁粒子を窒素雰囲気下で30分間かきまぜた。次いで粒子を吸引濾斗上に濾し取り常に窒素雰囲気中において濾過ケーキを覆つた。総ての過剰液体を除去したときに粒子を湿つた NH_3 蒸気の流れで処理した。次いで粒子を水で洗い最後はメタノールで洗つた。次いで粒子を乾かした。処理後粒子は磁性酸化鉄を含む。鉄含有量は9.5%であつた。

実施例 20

等モル量の1, 11-ジアミノ-3, 6, 9-トリオキサウンデカン $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ および二塩化セバシン酸

31



両反応体をそれぞれ水および四塩化炭素に溶かし、そして界面重合を行って線状ポリアミドをつ

くつた。
100mlの塩化メチレンに溶かした10gの精製ポリアミド、200mlのH₂Oおよび0.3gの臭化セチルピリジニウムを0.3-2μmの滴寸法に均質化した。次いで塩化メチレンを真空蒸発によって除去し

た。
1.6gのポリアミド粒子を含む10mlの水性分散体を実施例1に記載するようにして塩化鉄とアンモニアで処理した。この場合1000mgのFeCl₃・6H₂Oおよび350mgのFeCl₂・4H₂Oを使った。

濾過によって粒子を濾し、水洗しそして最後にメタノールで洗った。次いで粒子を乾かした。処理後粒子は磁性酸化鉄を含む。鉄含有量は11.5%であった。

実施例 21

5.0mlの過酸化ジオクタノイル、42.5mlのH₂O、7.5mlのアセトンおよび0.15gのラウリル硫酸ナトリウムを0.2-0.4μmの滴寸法を有するエマルションに均質化した。このエマルションを0.95μmの直径を有する単分散ポリスチレン粒子から成る23.1mlのラテックスと合体させた。加えたラテックスの量は25mlのポリスチレン粒子と20.6mlのH₂Oを含んでいた。慎重に24時間かきまぜた後アセトンを真空にして蒸発させた。アセトン除去後のラテックスの量は71mlであった。

52mlのヒドロキシメチルメタクリレート、78mlのエチレングリコールジメタクリレート、200mlのシクロヘキサノール、800mlの水および10gのPluronic F68(酸化エチレン誘導体)の混合物をウルトララックス ミキサーによって1 1/2分間で乳化させた。エマルションを反応器に移しそして71mlの上記のラテックス残渣を加えた。この混合物をゆつくりした速度で2時間かきまぜた。次いで800mlの水を加えそして温度を60℃に上げた。重合後反応器を冷やしそしてシクロヘキサノールを水とイソプロパノールによる数回の洗浄によって除去した。乾燥後4.0μmの直径および128ml/g (BET)の比表面を有する125gの単分散多孔質粒子を得た。

32

1.5gの乾燥粒子を25mlの濃硝酸および65mlの濃硫酸の混合物でかきまぜながら1時間処理した。次いで1立の水を含む容器中に混合物を注入した。粒子を濾過しそして洗浄液中のpHが中性になるまで洗った。乾燥させた後粒子を25mlの水に溶かした2.06gのFeSO₄・7H₂Oと共に回転容器中に移した。混合物をN₂雰囲気下で30分回転させた。次いで10mlのアンモニア溶液(25%)を吸引によって加えた。次で温度を80℃に上げた。80℃に15分保った後混合物を冷やしそして濾過した。粒子を数回水およびメタノールで洗った。この処理の後粒子は磁性酸化鉄を含む。粒子中の鉄含有量は18.4%であった。

実施例 22

15 実施例21に記載するようにしてつくった単分散多質粒子を使った。粒子は4.0μmの直径および128ml/gの比表面を有した。

電気攪拌機で激しくかきまぜながら15mlの水に溶かした7.5g NaNO₂に1gの乾燥粒子を加えた。次いで混合物を氷浴中で0℃に冷やした。50分間に10mlの濃塩酸を滴下して加えた。次いで混合物を3時間で20℃に熟した。混合物を40gの水上に注ぎそして濾過した。1M炭酸ナトリウム溶液で濾液が中性になるまで洗いそして次に数回水で洗った。

乾かした後0.87gの粒子を30mlの水に溶かした1gのFeSO₄・7H₂Oの溶液に加えた。混合物中にN₂(99.99%)を吹き込みそしてN₂雰囲気下で混合物を回転させた。次いで10mlのアンモニア溶液(25%)を吸引によって加えた。N₂雰囲気を保ちながら温度を80℃に上げた。80℃に10分保った後混合物を冷やしそして濾過した。水で数回洗った後、粒子を60℃で乾かした。この処理の後粒子は磁性酸化鉄を含む。粒子中の鉄含量は12.3%であった。

実施例 23

実施例9に記載するようにしてつくった単分散多孔質粒子を使った。粒子は4.8μmの直径および151ml/gの比表面を有し、そしてエチレンジアミンによる処理後粒子は4.9%Nを含んだ。

1gの乾燥粒子を40mlの水に溶かした834mgのFeSO₄・7H₂O(3ミリモル)と混合した。混合物をN₂の雰囲気下で30分回転させた。次いで10mlの濃アンモニア溶液(25%)を吸引で加えた。次

33

いで装置を通して空気を僅かに吸引して温度を80℃に上げた。80℃で15分後混合物を冷やしそして粒子を数回水で洗いそして最後に乾かした。この処理の後粒子は磁性酸化鉄を含む。粒子中の鉄含量は10.5%であつた。

実施例 24

実施例 9 に記載するようにしてつくつたアミノ基を有する単分散多孔質ポリマー粒子を使った。粒子は4.8μmの直径を有し、そしてエチレンジ

アミンによる処理後粒子は4.9%のNを含んだ。15mlのH₂Oに溶かした243mgのFeCl₃・6H₂O(0.92ミリモル)および30mlのH₂Oに溶かした129mgのCoSO₄・7H₂O(0.46ミリモル)に1gの乾燥粒子を加えた。混合物をフィルム蒸発器中25℃で真空中で10分間回転させた。次いで真空を解きそして混合物の回転を90℃で15分間続けた。30mlの6N NaOHを次に加えた。加熱を90℃で1時間続けた。次いで粒子を数回水で洗って洗浄にしそして最後に乾かした。この処理の後粒子は磁性素材を含む。粒子の分析は4.4%のFeおよび2.3%のCoの含量を示す。

実施例 25

実施例12に記載するようにしてつくつたニトロ基を有する単分散多孔質粒子を使った。粒子は2.0μmの直径を有しそしてニトロ化の後それらは8.8%のNを含んだ。

25mlのH₂Oに溶かした1.6gのFeSO₄・7H₂O(5.75ミリモル)および40mlのH₂Oに溶かした0.8gのCoSO₄・7H₂O(2.84ミリモル)に2gの乾燥粒子を加えた。混合物をフィルム蒸発器中で25℃においてN₂雰囲気下で30分間回転させた。次いで25mlの3N NaOHを加えそしてこれを80℃で1時間N₂の雰囲気下で加熱した。この処理の後粒子は磁性素材を含む。粒子の分析は11.5%のFeおよび6.1%のCoの含量を示した。

実施例 26

実施例 7 に記載したようにしてつくつたアミノ基を有する単分散ポリマー粒子を使った。粒子は2.0μmの直径を有しそしてエチレンジアミンで処理した後9.5%のNを含んでいた。

1gの乾燥粒子を20mlの水に移し、そして15mlのH₂Oに溶かした243mgのFeCl₃・6H₂O(0.92ミリモル)および15mlのH₂Oに溶かした91mgのMnCl₂・4H₂O(0.46ミリモル)を加えた。混合物

34

をフィルム蒸発器中で25℃真空で10分間回転させた。20mlの3N NaOHを次に加え、そしてN₂雰囲気下で90℃で1時間加熱した。次いで粒子を水で数回洗って洗浄にしそして最後に乾かした。

5 この処理の後粒子は磁性成分を有する。粒子の分析をすると4.3%のFeおよび2.2%のMnを示した。

実施例 27

5 mlの過酸化ジオクタノイル、42.5mlのH₂O、7.5mlのアセトンおよび0.15gのラウリル硫酸ナトリウムを0.2-0.4μmの滴す法を有するエマルジョンに均質化した。このエマルジョンを2.0μmの直径を有する単分散ポリスチレン粒子から成る28mlのラテックスと一緒にした。添加したラテックスは2.27mlのポリスチレン粒子と25.73mlのH₂Oを含んでいた。

24時間この混合物を慎重にかきまぜて添加した総ての過酸化ジオクタノイルをポリスチレン粒子に吸収させた。次いで真空蒸発によってアセトンを除くすると7.27mlのポリスチレン-ジオクタノイル パーオキサイド粒子を含む75.5mlのラテックス残渣を得た。800mlの水、0.6gのラウリル硫酸ナトリウム、12gのポリビニルピロリドン(分子量360000)、60mlのアクリル酸エチル、90mlのジビニルベンゼン(50%)および150mlのシクロヘキサノールの混合物をウルトラタラックス

ミキサーによって均質化した。この混合物を反応器に移し、次いで上の75.5mlのラテックスを加えた。反応器を閉じそして25℃で20時間続けてかきまぜた。次に800mlのH₂Oを加えそして反応器を60℃に加熱した。60℃で2時間重合を行ない次いで70℃で5時間反応が完了するまで重合させた。生成物を水とイソプロパノールで洗い、濾過しそして乾かすと9.8μmの直径を有する単分散の巨大多孔質ポリマー粒子から成る粉末を得た。

35 攪拌機および短い精留塔を取り付けた小型三口フラスコ中で5gの乾燥粒子を50mlのジエチレントリアミンと混合した。温度を徐々に200℃まで上げた。加熱を5時間続けた。カラムを通してエチルアルコールを留去させた。水で希釈した後粒子を濾過しそして数回水洗しそして最後に乾かして粒子を精製した。元素分析をすると粒子が3.2%Nを含んだことを示した。

2gの粒子を20mlの水に移しそして実施例 1 に

35

記載するように塩化鉄およびアンモニア溶液で処理した。この場合25 mlの水に溶かした690 mg (2.55ミリモル) の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、25 mlの水に溶かした288 mg (1.45ミリモル) の $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用い、そして20 mlのアンモニア溶液(25%)を加

36

えた。

処理を終えた後、粒子を溶液から濾し分けそして水洗しそして最後にメタノールで洗った。次いで粒子を乾かした。この処理の後粒子は磁性酸化鉄を含む。鉄の含有量は9.5%であった。